

PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B32B 7/12, 27/32	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/03822 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Februar 1997 (06.02.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03045 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Juli 1996 (11.07.96) (30) Prioritätsdaten: 195 26 922.5 24. Juli 1995 (24.07.95) DE 196 10 263.4 15. März 1996 (15.03.96) DE 196 10 264.2 15. März 1996 (15.03.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WOLFF WALSRÖDE AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D- 29655 Walsrode (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Harry [DE/DE]; Hummelweg 4a, D-29614 Soltau (DE). TAMKE, Heiko [DE/DE]; Fallingbostelerstrasse 9a, D-29699 Bomlitz (DE). (74) Anwalt: BRAUN, Rolf; Bayer AG, D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: COMPOSITE FILMS WITH BIAXIALY ORIENTED POLYETHYLENE SEALING LAYERS (54) Bezeichnung: VERBUNDFOLIEN MIT BIAXIAL ORIENTIERTEN POLYETHYLEN-SIEGELSCHICHTEN (57) Abstract The invention concerns multilayer composite films comprising a film or film combination (A) made up of plastic and/or metal layers in any order, having an at least 10 µm thick biaxially oriented heat-sealing layer (C), made for the greater part of polyethylene homopolymers or copolymers, which is joined to the film or film combination (A) by an adhesive or other joining layer (B). (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft mehrschichtige Verbundfolien aus einer Folie oder Folienkombination (A) aus Kunststoff- und/oder Metallschichten in beliebiger Anordnung, wobei sie eine mindestens 10 µm dicke, überwiegend aus Polyethylen-Homo- bzw. Polyethylen-Copolymeren bestehende, biaxial orientierte Heißsiegelschicht (C) aufweisen, die über eine Klebe- oder Verbindungsschicht (B) mit der Folie oder Folienkombination (A) verbunden ist.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		



Verbundfolien mit biaxial orientierten Polyethylen-Siegelschichten

5 Die vorliegende Erfindung betrifft mehrschichtige Verbundfolien, bestehend aus einer Folie oder Folienkombination A aus Kunststoff- oder Metallschichten in beliebiger Anordnung, die sich dadurch auszeichnen, daß sie als Außenschicht eine biaxial orientierte Siegelschicht C aus einem Polyethylenhomo- oder Polyethylencopolymer bzw. Mischungen oder Coextrusionen dieser Stoffe in einer Dicke von 10 bis 50 μm , vorzugsweise 15 bis 30 μm aufweisen, die über eine 10 Klebe- oder Verbindungsschicht B mit der Folie oder Folienkombination A verbunden ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft mehrschichtige Verbundfolien, bestehend aus einer Folie oder Folienkombination A aus Kunststoff- oder Metallschichten in beliebiger Anordnung, die sich dadurch auszeichnen, daß sie als Außenschicht eine 15 biaxial orientierte Siegelschicht C aus einem Polyethylenhomo- oder Polyethylencopolymer bzw. Mischungen oder Coextrusionen dieser Stoffe in einer Dicke von 10 bis 50 μm , vorzugsweise 15 bis 30 μm aufweisen, die über eine Klebe- oder Verbindungsschicht B mit der Folie oder Folienkombination A verbunden ist.

20 Die Verwendung von mehrschichtigen Verbundfolien für die Verpackung verschiedenster Füllgüter ist Stand der Technik. Durch die schichtweise Kombination von Folien mit unterschiedlichen Eigenschaften erhält man Verbundfolien mit einem Eigenschaftsprofil, das demjenigen der Einzelfolien weit überlegen ist. Verbundfolien bestehen üblicherweise aus mindestens einer 25 "Trägerfolie", die gegebenenfalls bedruckt sein kann und einer Heißsiegelschicht. Typische Trägerfolien sind z.B. biaxial orientierte Folien aus Polypropylen, Polyester oder Polyamid. Bekannt sind auch Trägerfolienkombinationen wie z.B. Polyester/Aluminium oder Polyester/metallisierter Polyester. Die Heißsiegelschichten bestehen üblicherweise aus einem Polyolefin. Die Verarbeitung dieser 30 Verbundfolien erfolgt z.B. auf Verpackungsmaschinen, in denen aus den Folien ein Behälter geformt, dieser befüllt und anschließend versiegelt wird ("Form-Fill-Seal"). In der Regel sind hohe Siegelnahtfestigkeiten erforderlich, um ein Öffnen der Naht bei mechanischer Belastung zu verhindern.

Es ist Stand der Technik, in solchen Verbundfolien nicht orientierte Heißsiegelschichten aus Polyethylen, Polypropylen und/oder deren Copolymeren in Dicken von ca. 30 bis 150 µm einzusetzen, die überwiegend klebstoffkaschiert werden.

5 Solche Verbundfolien besitzen gute Siegeleigenschaften, weisen bei besonderen Beanspruchungen aber eine Reihe von Nachteilen auf:

- Es ist ein hoher Einsatz an Siegelschichtmaterial nötig, um hohe Siegelnahtfestigkeiten zu erzielen, was der allgemeinen Forderung nach immer dünneren, leistungsfähigeren Folien widerspricht.
- 10 - Besonders bei der Verpackung scharfkantiger Füllgüter, wie z.B. Frühstücks-Cerealien ist ein ausreichender Widerstand der Verbundfolie gegen Durchstiche gefordert. Üblicherweise wird die Durchstichfestigkeit erzielt, indem die Verbundfolie, insbesondere die Heißsiegelschicht eine Mindestdicke aufweist.
- 15 - Nicht orientierte Heißsiegelschichten leisten nur einen geringen Beitrag zur mechanischen Stabilität des Gesamtverbundes. Dies ist vor allem ein Nachteil bei Verbundfolien aus nicht orientierten oder monoaxial orientierten Trägerfolien und einer nicht orientierten Heißsiegelschicht. So besitzen Verbunde mit längsgereckten Trägerfolien zwar ausgezeichnete mechanische Stabilität in Folienaufrichtung, hingegen eine ausgeprägte mechanische Schwäche in Querrichtung zur Orientierungsrichtung. Eine
20 höhere Stabilität solcher Verbundfolien in Querrichtung wird z.B. bei ihrem Einsatz als Deckelfolie gefordert.
- In bestimmten Anwendungen, z.B. bei der Herstellung von Schlauchbeuteln wird eine Siegelfähigkeit der beiden Verbundfolien-Außenseiten gegeneinander
25 gefordert, um Verpackungen aus möglichst schmalen Folienbahnen mit möglichst geringem Materialeinsatz herstellen zu können (überlappende Rückennaht, sogenanntes "Lap-Seal"). Üblicherweise werden für solche Anwendungen Folien aus coextrudiertem, biaxial orientiertem Polypropylen verwendet. Da diese Folien für die überwiegende Zahl der Anwendungen bedruckt oder metallisiert werden bzw. weitere Kunststoff- oder
30 Metallschichten aufgebracht werden, kommt als zweite Außenschicht eine

Heißsiegelschicht zum Einsatz, welche eine Siegelfähigkeit gegen die erste Außenschicht aus coextrudiertem, biaxial orientiertem Polypropylen besitzt.

5 Diese Heißsiegelschicht besteht entweder ebenfalls aus coextrudiertem, biaxial orientiertem Polypropylen oder aus nicht orientierten Folien aus Polypropylen-Copolymeren.

Im ersten Fall liefert die Verbundfolie aufgrund der extrem dünnen Siegelschicht (oft $< 5 \mu\text{m}$) nur mäßige Siegelnahtfestigkeiten, im zweiten Fall sind die Siegelschichten herstellungsbedingt und aufgrund der besseren Verarbeitbarkeit überwiegend mindestens $30 \mu\text{m}$ stark.

- 10 - Eine typische Anwendung, bei der es auf dünne, mechanisch stabile Folien in besonderem Maße ankommt sind z.B. Siegelrandballons, wie man sie auf Jahrmärkten findet. Es ist Stand der Technik hierfür dünne, metallisierte und bedruckte Verbundfolien mit nicht orientierten Polyethylen-Heißsiegelschichten einzusetzen, welche an den Rändern verschweißt und mit Heliumgas gefüllt sind. Das Gesamtflächengewicht der Verbundfolien wird durch die Forderung nach Flugfähigkeit solcher Ballons limitiert. Typische Dicken der verwendeten nicht orientierten Heißsiegelschichten liegen im Bereich von 15 bis $20 \mu\text{m}$. Sie besitzen nur eine geringe mechanische Festigkeit und lassen sich aufgrund ihrer Dehnbarkeit sehr schwierig kaschieren, was bei der Produktion zu geringen Maschinengeschwindigkeiten oder erhöhtem Ausschuß führt.
- 15
- 20
- 25 - In vielen Fällen übernimmt die innenliegende Folie aus Polyolefinen nicht nur die Funktion der Heißsiegelschicht, sondern sie erfüllt zusätzlich die Aufgabe einer Barriere gegen Wasserdampf. In einem solchen Fall ist die Dicke der Folie durch die Höhe der geforderten Barriere festgelegt.

Es stellte sich daher die Aufgabe, Verbundfolien mit dünnen Heißsiegelschichten herzustellen, die in folgenden Punkten dem Stand der Technik vergleichbar oder überlegen sind:

- 30 - Materialeinsatz
- Verarbeitbarkeit der dünnen Siegelschichten
- mechanische Festigkeit des Gesamtverbundes, insbesondere bei nicht oder monoaxial orientierten Trägerfolien oder Trägerfolienkombinationen

- Durchstichfestigkeit
 - Siegelnahtfestigkeiten bei Siegelung der Heißsiegelschicht gegen sich selbst
 - Siegelnahtfestigkeiten bei Siegelung der Heißsiegelschicht gegen coextrudiertes, biaxial orientiertes Polypropylen ("Lap-Seal")
- 5 - Barriere gegen Wasserdampf

10 Erfindungsgemäß gelang dies durch die Herstellung von Verbundfolien, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie eine biaxial orientierte Heißsiegelschicht C aus Polyethylenhomo- oder Polyethylen copolymeren bzw. Mischungen oder Coextrusionen dieser Stoffe in Dicken von 10 bis 50 µm, vorzugsweise 10 bis 30 µm aufweisen, die über eine Klebe- oder Verbindungsschicht B mit der mindestens einschichtigen Folie oder Folienkombination A, die im folgenden "Trägerfolie" genannt wird, verbunden ist.

15 Die Trägerfolie A kann aus einer oder mehreren Einzelschichten bestehen, die gegebenenfalls untereinander über Klebstoff bzw. Haftvermittler-Zwischenschichten in beliebiger Reihenfolge verbunden sind.

Typische Einzelschichten der Trägerfolie bestehen z.B. aus:

PA = Polyamid

PP = Polypropylen

EVOH = Poly(ethylen-co-vinylalkohol)

20 PVOH = Polyvinylalkohol

PET = Polyethylenterephthalat

PEN = Polyethylennaphthalat

PS = Polystyrol

PMMA = Polymethylmethacrylat

25 Diese Einzelschichten können in ungereckter oder monoaxial wie auch biaxial orientierter Ausführung enthalten und gegebenenfalls ihrerseits mit funktionellen Schichten, wie z.B. siegelfähigen Lacken bzw. metallischen oder transparenten anorganischen oder organischen Barrierschichten versehen sein. Weiterhin können Schichten aus Metall, bevorzugt Aluminium enthalten sein.

30 In einem bevorzugten Folienaufbau enthält die Trägerfolie A als Außenschicht eine coextrudierte, biaxial orientierte Polypropylenfolie.

In einem weiteren, bevorzugten Folienaufbau stellt die Trägerfolie A eine Gasbarrierefolie dar, vorzugsweise bestehend aus Polyamid (PA), Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), und ist in Maschinenlaufrichtung monoaxial orientiert. In einer besonders bevorzugten Form besteht diese Gasbarrierefolie aus PA oder
5 Ethylenvinylalkohol-Copolymer (EVOH) oder aus der schichtweisen Kombination von PA und EVOH oder aus Mischungen von PA und EVOH und ist monoaxial orientiert.

Die Heißsiegelschicht C ist eine ein- oder mehrschichtige, biaxial orientierte Folie bestehend aus einem Polyethylenhomo- oder Polyethylencopolymer wie z.B.:

10 LLDPE = Linear Low Density Polyethylen

LDPE = Low Density Polyethylen

HDPE = High Density Polyethylen

PB = Polybutylen

EVA = Ethylenvinylacetat

15 EBA = Ethylenbutylacrylat

EAA = Ethylenacrylsäure

EEA = Ethylenethylacrylat

EMAA = Ethylenmethacrylsäure

I = Ionomer

20 oder Mischungen bzw. Coextrusionen dieser Stoffe.

Bevorzugt werden für die mindestens einschichtigen Heißsiegelschichten C Mischungen aus mindestens 50% LLDPE mit höchstens 50% Polyethylen-Copolymeren, besonders bevorzugt LDPE eingesetzt, wobei die Dichte der Mischung kleiner $0,94 \text{ g/cm}^3$ und der MFI kleiner 2 g/10min ist.

25 Die Heißsiegelschicht ist festversiegelnd oder abziehfähig gegen sich selbst oder eine zweite Folie ausgeführt.

Die Trägerfolie A und die Heißsiegelschicht C sind über eine Klebe- oder Verbindungsschicht B verbunden. Für die Klebeschicht wird ein Reaktivkleber wie z.B. ein Ein- oder Zwei-Komponenten-Polyurethanklebstoff bzw. ein olefinischer
30 Haftvermittler wie z.B. ein Anhydrid-modifiziertes Ethylenvinylacetat verwendet.

Die Verbundfolien können in den einzelnen Schichten mit üblichen Additiven und Hilfsmitteln wie z.B. mit Gleitmitteln, Antiblockmitteln, Antistatika, TiO_2 , CaCO_3 usw. ausgerüstet sein.

5 Es hat sich überraschend herausgestellt, daß bei Siegelung der biaxial orientierten Heißsiegelschicht gegen sich selbst bereits sehr kleine Siegelschichtdicken zu hohen Siegelnahtfestigkeiten führen. Die erzielten Siegelnahtfestigkeiten liegen im Bereich von zwei- bis dreimal so dicken konventionellen, nicht orientierten Polyethylen-Heißsiegelschichten aus vergleichbarem Material (Tab. 1). Weiterhin
10 hat sich überraschend gezeigt, daß die Siegelung der biaxial orientierten Heißsiegelschicht gegen coextrudiertes, biaxial orientiertes Polypropylen (BOPP) zu höheren Siegelnahtfestigkeiten führt (Tab. 2), als bei nicht orientierten, deutlich dickeren Heißsiegelschichten aus Polypropylen-Copolymeren.

Dadurch ist die Herstellung von Verbundfolien für "Lap-Seal"-Anwendungen möglich, die sowohl hohe Nahtfestigkeiten bei der Siegelung gegen sich selbst als
15 auch gegen coextrudiertes, biaxial orientiertes Polypropylen zeigen bei gleichzeitiger deutlicher Einsparung an Siegelschichtmaterial.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß sich dünne biaxial orientierte Heißsiegelschichten aufgrund ihrer hohen mechanischen Festigkeiten sehr gut verarbeiten lassen und nicht zu den verarbeitungstechnischen Problemen führen, die mit nicht orientierten
20 dünnen polyolefinischen Folien verbunden sind. Die hohe mechanische Festigkeit der Heißsiegelschicht verstärkt aber auch deutlich die mechanischen Festigkeiten der damit hergestellten Folienlamine (Tab. 1) sowie deren Durchstichfestigkeiten. Vor allem bei monoaxial orientierten Trägerfolien erfolgt eine deutliche Verstärkung der Festigkeit quer zur Folienaufrichtung.

25 Außerdem wird durch die biaxiale Orientierung die Wasserdampfdurchlässigkeit einer Polyethylenfolie derart beeinflusst, daß diese einer zwei- bis dreimal so dicken vergleichbaren, nicht orientierten Heißsiegelschicht entspricht (Tab. 1).

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die vorhandene Schrumpftendenz der in den erfindungsgemäßen Verbundfolien eingesetzten biaxial orientierten Poly-
30 ethylen-Heißsiegelschichten in Verbindung mit den gewählten schrumpfarmen Trägerfolien nahezu vollständig unterdrückt wird. Dies ist insbesondere deshalb überraschend, da Anwendungen solcher Folien als Schrumpffolien, sowohl in

Form der Einzelfolien wie auch in Laminaten mit schrumpffähigen Trägerfolien bekannt sind (EP-A 214 314).

Meßverfahren:

5 Die Eigenschaften der Mehrschichtfolien gemäß der vorliegenden Erfindung werden nach den folgenden Methoden bestimmt:

Die Sauerstoffdurchlässigkeit der Folien wird nach DIN 53 380, Teil 3, bestimmt.

Die Wasserdampfdurchlässigkeit der Folien wird nach DIN 53 122 bestimmt.

Die Festigkeit der Verbundfolie wird über den Zugversuch auf einer Zugprüfmaschine vom Typ Zwick 1445 beurteilt (DIN 53 455).

10 Die Hochdruck-Siegelfestigkeit wird nach einer internen Prüfvorschrift durch Versiegeln der Verbundfolien mit einem Laborsiegelgerät der Fa. Brugger (Parameter: Siegelbacken glatt, beidseitig beheizt, Siegelfläche 20x60 mm², Druck 50 N/cm², Zeit 0,5 s) und Messung der Festigkeit an einem 15 mm breiten Streifen auf einer Zugprüfmaschine vom Typ Zwick 1445 bestimmt
15 (Prüfgeschwindigkeit: 100 mm/min).

Die Durchstichkraft wird nach einer internen Prüfvorschrift an einer membranartig aufgespannten Verbundfolienprobe (50 mm Einspanndurchmesser) mit einem Prüfdorn über eine elektronische Zugprüfmaschine (Prüfgeschwindigkeit: 100 mm/min) ermittelt.

20 Der MFI der eingesetzten Heißsiegelschichten wurde nach DIN 53735 bestimmt.

Beispiel 1

5 Schicht A (Trägerfolie): Gasbarriereschicht aus Coextrudat Polyamid 6/Ethylenvinylalkohol-Copolymer/Polyamid 6, monoaxial orientiert, 15 µm, Typ Walomid Combi XXL 15

Schicht B: Zwei-Komponenten-Polyurethanklebstoff, 2 µm

Schicht C (Siegelschicht): Siegelschicht aus LLDPE (Linear Low Density Polyethylen), biaxial orientiert, MFI = 1,1 g/10min, 15 µm

10 **Beispiel 2**

Schicht A (Trägerfolie) Polyethylenterephthalat (PET biaxial orientiert), 12 µm, Typ Hostaphan RP 12

Schicht B: Zwei-Komponenten-Polyurethanklebstoff, 2 µm

15 Schicht C (Siegelschicht): Siegelschicht aus LLDPE (Linear Low Density Polyethylen), biaxial orientiert, MFI = 1,1 g/10min, 15 µm

Beispiel 3

Schicht A (Trägerfolie) Coextrudiertes Polypropylen, biaxial orientiert, 20 µm, Typ Walothan C20SE

20 Schicht B: Zwei-Komponenten-Polyurethanklebstoff, 2 µm,

Schicht C (Siegelschicht): Siegelschicht aus LLDPE (Linear Low Density Polyethylen), biaxial orientiert, MFI = 1,1 g/10min, 15 µm

Beispiel 4

- Schicht A (Trägerfolie) Coextrudiertes Polypropylen, biaxial orientiert, 20 µm Typ Walothen C20SE/Zwei-Komponenten-Polyurethanklebstoff 2 µm/Aluminiumfolie 9 µm,
- 5 Schicht B: Zwei-Komponenten-Polyurethanklebstoff, 2 µm
- Schicht C (Siegelschicht): Siegelschicht aus LLDPE (Linear Low Density Polyethylen), biaxial orientiert, MFI = 1,1 g/10min, 15 µm

Vergleichsbeispiel 1

- 10 Schicht A (Trägerfolie): Gasbarriereschicht aus Coextrudat Polyamid 6/Ethylenvinylalkohol-Copolymer/Polyamid 6, monoaxial orientiert, 15 µm, Typ Walomid Combi XXL 15
- Schicht B: Zwei-Komponenten-Polyurethanklebstoff, 2 µm
- 15 Schicht C (Siegelschicht): Siegelschicht aus LLDPE (Linear Low Density Polyethylen), MFI = 1,4 g/10min, 40 µm

Vergleichsbeispiel 2

- Schicht A (Trägerfolie) Polyethylenterephthalat (PET biaxial orientiert), 12 µm, Typ Hostaphan RP 12
- Schicht B: Zwei-Komponenten-Polyurethanklebstoff, 2 µm
- 20 Schicht C (Siegelschicht): Siegelschicht aus LLDPE (Linear Low Density Polyethylen), MFI = 1,4 g/10min, 40 µm

Vergleichsbeispiel 3

- Schicht A (Trägerfolie) Coextrudiertes Polypropylen, biaxial orientiert,
20 µm, Typ Walothen C20SE
- Schicht B: Zwei-Komponenten-Polyurethanklebstoff, 2 µm
- 5 Schicht C (Siegelschicht): Siegelschicht aus LLDPE (Linear Low Density Poly-
ethylen), MFI = 1,4 kg/10min, 40 µm

Vergleichsbeispiel 4

- 10 Schicht A (Trägerfolie) Coextrudiertes Polypropylen, biaxial orientiert,
20 µm, Typ Walothen C20SE/Zwei-Komponenten-
Polyurethanklebstoff 2 µm/Aluminiumfolie 9 µm
- Schicht B: Zwei-Komponenten-Polyurethanklebstoff, 2 µm
- Schicht C (Siegelschicht): Siegelschicht aus einem Polypropylen-Copolymer,
50 µm

Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaften verschiedener Verbundfolien

	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 2	Beispiel 3	Vergleichsbeispiel 3
Schicht A	PA6/EVOH/PA6 monoaxial gereckt	PA6/EVOH/PA6 monoaxial gereckt	PET biaxial gereckt	C / PP / C biaxial gereckt	C / PP / C biaxial gereckt
Schicht B	2K-PUR-Kleber	2K-PUR-Kleber	2K-PUR-Kleber	2K-PUR-Kleber	2K-PUR-Kleber
Schicht C	LLDPE biaxial orientiert	LLDPE biaxial orientiert	LLDPE	LLDPE biaxial orientiert	LLDPE
Schichtdicken	15/2/15 µm	12/2/15 µm	12/2/40 µm	20/2/15 µm	20/2/40 µm
Sekantenmodul (längs/quer)	1739 / 1486 N/mm ²	2499 / 2830 N/mm ²	1035 / 1559 N/mm ²	1689 / 2506 N/mm ²	1009 / 1696 N/mm ²
Dehnspannung 2% (längs/quer)	24,2 / 23,5 N/mm ²	40,6 / 43,4 N/mm ²	11,3 / 23,6 N/mm ²	24,8 / 31,4 N/mm ²	14,4 / 22,4 N/mm ²
Dehnspannung 5% (längs/quer)	38,0 / 33,2 N/mm ²	62,8 / 58,7 N/mm ²	30,9 / 32,0 N/mm ²	33,7 / 54,2 N/mm ²	19,2 / 38,9 N/mm ²
Reißfestigkeit (längs/quer)	183,9 / 66,9 N/mm ²	168,9 / 181,8 N/mm ²	70,5 / 60,6 N/mm ²	119,3 / 173,7 N/mm ²	69,6 / 102,0 N/mm ²
Reißdehnung (längs/quer)	87,3 / 223,5 %	94,4 / 102,3 %	99,4 / 97,3 %	93,9 / 61,2 %	194,2 / 42,5 %
Durchstichkraft	10,1 N	10,9 N	8,9 N	12,3 N	11,5 N
Durchstichweg	5,5 mm	4,8 mm	4,9 mm	5,1 mm	5,3 mm
Durchsticharbeit	2,27 Ncm	1,95 Ncm	1,74 Ncm	2,37 Ncm	2,36 Ncm
WD-Durchlässigkeit (23°C, 85% F)	2,3 g/m ² d	4,2 g/m ² d	2,2 g/m ² d	0,9 g/m ² d	0,8 g/m ² d
Siegelfestigkeit C/C	33,3 N/15mm	24,2 N/15mm	40,0 N/15mm	32,0 N/15mm	42,1 N/15mm
140°C	33,2 N/15mm	25,1 N/15mm	40,2 N/15mm	33,4 N/15mm	41,1 N/15mm
130°C	33,5 N/15mm	23,2 N/15mm	40,7 N/15mm	27,9 N/15mm	40,7 N/15mm
120°C	2,4 N/15mm	2,5 N/15mm	38,2 N/15mm	0,5 N/15mm	38,3 N/15mm
110°C	---	0,1 N/15mm	7,1 N/15mm	0,1 N/15mm	2,3 N/15mm
100°C	---	0,3 N/15mm	---	---	0,3 N/15mm

Tabelle 2:**Siegelfestigkeit bei Siegelung von BOPE gegen BOPP (Walothen C)**

	Beispiel 3	Vergleichs- beispiel 3	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel 4
Schicht A	PP biaxial orientiert	PP biaxial orientiert	C/PP/C biaxial orientiert / KK/Al	C/PP/C biaxial orientiert / KK/Al
Schicht B	2K-PUR-Kleber	2K-PUR-Kleber	2K-PUR-Kleber	2K-PUR-Kleber
Schicht C	LLDPE biaxial orientiert	LLDPE	LLDPE biaxial orientiert	PP / PE - Copolymer
Schichtdicken	20/2/15 µm	20/2/40 µm	20/2/9/2/15 µm	20/2/9/2/50 µm
Siegelfestigkeit C/C 150°C	32,0 N/15mm	42,1 N/15mm	31,7 N/15mm	29,4 N/15mm
140°C	33,4 N/15mm	41,1 N/15mm	29,5 N/15mm	33,4 N/15mm
130°C	27,9 N/15mm	40,7 N/15mm	28,1 N/15mm	28,7 N/15mm
120°C	0,5 N/15mm	38,3 N/15mm	0,6 N/15mm	26,8 N/15mm
110°C	0,1 N/15mm	2,3 N/15mm	0,1 N/15mm	0,3 N/15mm
Siegelfestigkeit A/C 140°C	4,1 N/15mm	1,1 N/15mm	9,2 N/15mm	---
130°C	3,3 N/15mm	1,5 N/15mm	8,6 N/15mm	7,9 N/15mm
120°C	0,3 N/15mm	0,6 N/15mm	0,5 N/15mm	5,6 N/15mm
110°C		0,4 N/15mm	0,1 N/15mm	0,4 N/15mm

Die verwendeten Abkürzungen sind in der Beschreibung der Beispiele erläutert

Patentansprüche

1. Mehrschichtige Verbundfolien aus einer Folie oder Folienkombination A aus Kunststoff- und/oder Metallschichten in beliebiger Anordnung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine mindestens 10 µm dicke, überwiegend aus Polyethylen-Homo- bzw. Polyethylen-Copolymeren bestehende, biaxial orientierte Heißsiegelschicht C aufweisen, die über eine Klebe- oder Verbindungsschicht B mit der Folie oder Folienkombination A verbunden ist.
2. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie oder Folienkombination A aus Kunststoff- und/oder Metallschichten in beliebiger Anordnung besteht, die über Klebstoff- oder Haftvermittler- Zwischenschichten verbunden sind.
3. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Folie oder Folienkombination A enthaltenen Kunststoffschichten sowohl nicht orientiert, als auch monoaxial oder biaxial orientiert sein können.
4. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Folie oder Folienkombination A enthaltenen Kunststoffschichten mit metallischen oder transparenten organischen oder anorganischen Schichten versehen sein können.
5. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie oder Folienkombination A eine Metallfolie, bevorzugt aus Aluminium enthalten kann.
6. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie oder Folienkombination A eine in Maschinenaufrichtung monoaxial orientierte, gegebenenfalls sperrschicht-lackierte oder transparentbedampfte Gasbarriereschicht darstellt.
7. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasbarriereschicht A eine Sauerstoffdurchlässigkeit von höchstens $20 \text{ Ncm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar (23°C/0 \% r.F.)}$ aufweist.

8. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die monoaxial gereckte Gasbarrierefolie A aus Polyamid (PA), Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) besteht und gegebenenfalls mit einer Sperrschichtlackierung bzw. transparenten Sperrschichtbedampfung versehen ist.
9. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die monoaxial gereckte Gasbarrierefolie aus Polyamid (PA) oder Ethylenvinylalkohol-Copolymer (EVOH) besteht oder aus der schichtweisen Kombination von PA und EVOH oder aus Mischungen von PA und EVOH.
10. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Außenschicht der Folie oder Folienkombination A aus einer coextrudierten, biaxial orientierten Polypropylenfolie besteht.
11. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Siegelung der biaxial orientierten Heißsiegelschicht C gegen coextrudiertes biaxial orientiertes Polypropylen Siegelfestigkeiten größer als 4 N/15mm erreicht werden.
12. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die biaxial orientierte Heißsiegelschicht C einschichtig oder mehrschichtig sein kann.
13. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens einschichtige, biaxial orientierte Heißsiegelschicht C festversiegelnd oder abziehfähig gegen sich selbst oder eine zweite Folie ausgeführt ist.
14. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß jede der Schichten der mindestens einschichtigen, biaxial orientierten Heißsiegelschicht C aus Polyethylen-Homo- bzw. Polyethylen-Copolymeren und Mischungen bzw. Coextrusionen dieser Stoffe bestehen.

15. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten der mindestens einschichtigen, biaxial orientierten Heißsiegelschicht C aus mindestens 50% LLDPE bestehen.
16. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten der mindestens einschichtigen, biaxial orientierten Heißsiegelschicht C einen MFI von jeweils kleiner 2 aufweisen.
17. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten der mindestens einschichtigen, biaxial orientierten Heißsiegelschicht C eine Dichte von jeweils kleiner $0,94 \text{ g/cm}^3$ aufweisen.
18. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten der mindestens einschichtigen, biaxial orientierten Heißsiegelschicht C aus einer Mischung von LLDPE mit höchstens 50% LDPE bestehen.
19. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten der mindestens einschichtigen, biaxial orientierten Heißsiegelschicht C aus einer Mischung von LLDPE mit höchstens 50% Polyethylen-Copolymeren bestehen.
20. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die biaxial orientierte Heißsiegelschicht C in einer Dicke von 10 bis 50 μm vorliegt.
21. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die biaxial orientierte Heißsiegelschicht C in einer Dicke von vorzugsweise 10 bis 30 μm vorliegt.
22. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21 dadurch gekennzeichnet, daß die Folie oder Folienkombination A und die biaxial orientierte Heißsiegelschicht C über eine Klebeschicht B aus einem Ein-

oder Zwei- Komponenten-Polyurethanklebstoff bzw. einem olefinischen Haftvermittler verbunden sind.

23. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbundfolie bedruckt ist.
24. Verwendung der mehrschichtigen Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 zur Verpackung von Lebensmitteln.
25. Verwendung der mehrschichtigen Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 als Luftballonfolie.
26. Verwendung der mehrschichtigen Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 als Deckelfolie für Tiefziehverpackungen.
27. Verwendung der mehrschichtigen Verbundfolie gemäß einem der Ansprüche 10 und 11 für Verpackungen mit überlappender Siegelnaht ("Lap-Seal").

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PL 96/03045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B32B7/12 B32B27/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 214 314 (KOHJIN CO LTD) 18 March 1987 cited in the application see column 3, line 13 - column 5, line 22; claims 1,2,4,5; examples 1,3-7	1-3,6-24
Y	EP,A,0 613 773 (WOLFF WALSRÖDE AG) 7 September 1994 see the whole document --- -/-	1-4, 6-10, 12-15, 18-24

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 1996

Date of mailing of the international search report

06. 11. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Kanetakis, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

T/EP 96/03045

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 9221 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 92-170124 XP002016928 & JP,A,04 093 249 (MITSUBISHI KASEI POLYTEC CO) , 26 March 1992 see abstract ---	1-4, 6-10, 12-15, 18-24
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8546 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A94, AN 85-287376 XP002016929 & JP,A,60 198 239 (KOHJIN KK) , 7 October 1985 see abstract ---	1
A	EP,A,0 508 489 (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 14 October 1992 see page 4, line 33 - line 49; claims 1,3 see page 6, line 25 - line 37 see page 5, line 37 - line 48 ---	1,4,5, 16,17
A	EP,A,0 554 450 (TORAY IND INC) 11 August 1993 see claims 1,5,6; example 3 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

P/ 96/03045

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-214314	18-03-87	AU-B- 581453	23-02-89
		AU-A- 4661185	26-02-87
		NL-A- 8503415	16-03-87
		SE-B- 468762	15-03-93
		SE-A- 8505702	25-02-87

EP-A-0613773	07-09-94	DE-A- 4306963	08-09-94
		CA-A- 2116822	06-09-94
		US-A- 5449552	12-09-95

EP-A-508489	14-10-92	JP-B- 6013202	23-02-94
		JP-A- 63182145	27-07-88
		JP-B- 6013200	23-02-94
		JP-A- 63183839	29-07-88
		DE-D- 3889230	01-06-94
		DE-T- 3889230	11-08-94
		EP-A- 0276018	27-07-88
		EP-A- 0507351	07-10-92
		US-A- 4906517	06-03-90
		US-A- 5110643	05-05-92

EP-A-0554450	11-08-93	JP-A- 3286859	17-12-91
		WO-A- 9303923	04-03-93
		US-A- 5376437	27-12-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
/EP 96/03045

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B32B7/12 B32B27/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 214 314 (KOHJIN CO LTD) 18.März 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3, Zeile 13 - Spalte 5, Zeile 22; Ansprüche 1,2,4,5; Beispiele 1,3-7 ---	1-3,6-24
Y	EP,A,0 613 773 (WOLFF WALSRÖDE AG) 7.September 1994 siehe das ganze Dokument --- -/-	1-4, 6-10, 12-15, 18-24

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28.Oktober 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06.11.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kanetakis, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 9221 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 92-170124 XP002016928 & JP,A,04 093 249 (MITSUBISHI KASEI POLYTEC CO) , 26.März 1992 siehe Zusammenfassung ---	1-4, 6-10, 12-15, 18-24
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8546 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A94, AN 85-287376 XP002016929 & JP,A,60 198 239 (KOHJIN KK) , 7.Oktober 1985 siehe Zusammenfassung ---	1
A	EP,A,0 508 489 (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 14.Oktober 1992 siehe Seite 4, Zeile 33 - Zeile 49; Ansprüche 1,3 siehe Seite 6, Zeile 25 - Zeile 37 siehe Seite 5, Zeile 37 - Zeile 48 ---	1,4,5, 16,17
A	EP,A,0 554 450 (TORAY IND INC) 11.August 1993 siehe Ansprüche 1,5,6; Beispiel 3 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

/EP 96/03045

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-214314	18-03-87	AU-B- 581453	23-02-89
		AU-A- 4661185	26-02-87
		NL-A- 8503415	16-03-87
		SE-B- 468762	15-03-93
		SE-A- 8505702	25-02-87

EP-A-0613773	07-09-94	DE-A- 4306963	08-09-94
		CA-A- 2116822	06-09-94
		US-A- 5449552	12-09-95

EP-A-508489	14-10-92	JP-B- 6013202	23-02-94
		JP-A- 63182145	27-07-88
		JP-B- 6013200	23-02-94
		JP-A- 63183839	29-07-88
		DE-D- 3889230	01-06-94
		DE-T- 3889230	11-08-94
		EP-A- 0276018	27-07-88
		EP-A- 0507351	07-10-92
		US-A- 4906517	06-03-90
		US-A- 5110643	05-05-92

EP-A-0554450	11-08-93	JP-A- 3286859	17-12-91
		WO-A- 9303923	04-03-93
		US-A- 5376437	27-12-94
